Zersetzungsproducte der Federn, Igelstacheln, Haare, des Globulins, Hamatins und der Flügeldecken der Maikäfer mit verdünnter Schwefelsäure.

Von **A. C. Leyer** und **Köller.**

A. Federn, Igelstacheln und Haare.

Diese drei Producte des Thierlebens werden gewöhnlich unter den Hornsubstanzen abgehandelt, weil sie viele Eigenschaften mit dem Horn und unter einander gemein haben. Scherer hat die meisten organischen Analysen der Horngebilde gemacht und von Gorup-Besanez wies zuerst den bedeutenden Kieselerde-Gehalt der Vogelfedern [1]) nach. Gorup hat gefunden, dass die Vogelfedern im Mittel zwischen 1 und 32% Kieselerde enthalten; er hat auch hervorgehoben, dass sich dadurch die Vogelfedern wesentlich von den andern Horngebilden unterscheiden; er fand nämlich bei der Analyse der Asche der Igelstacheln, dass diese nur ganz geringe Mengen von Kieselerde enthalten. Das Ochsenhorn wurde in Liebig's Laboratorium von Dr. Hinterberger bezüglich der Zersetzungsproducte mit verdünnter Schwefelsäure und Kalihydrat untersucht und dabei gefunden, dass Tyrosin und Leucin hierbei als die Producte der Zersetzung auftreten. Da einiger Unterschied zwischen den einzelnen Horngebilden schon aufgefunden wurde (wie z. B. zwischen Igelstacheln und Federn) und eine Untersuchung der Zersetzungsproducte der meisten Horngebilde noch nicht bekannt ist, so wurden die obigen Hornsubstanzen in dieser Richtung von uns untersucht.

Es wurde die Arbeit zuerst mit den Federn begonnen, und in derselben Weise mit den Igelstacheln und Haaren wiederholt.

1 Pfund Gänsefedern, welche durch Abwaschen vom anliegenden Schmutze und Fette befreit waren, wurden mit 4 Pfund Schwefelsäure, die vorher mit 12 Pfund Wasser verdünnt worden war, übergossen und in einem geräumigen Glasballon am Sandbade der Kochhitze überlassen. Nach 3stündigem Einwirken der heissen, verdünnter Schwefelsäure schwollen die Federn an, bekamen ein gallertartiges Aussehen, und lösten sich nach längerem Kochen vollständig

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61, S. 46.

zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf. Diese Flüssigkeit wurde nun durch 4 Tage in der Kochhitze erhalten, und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt. Diese Flüssigkeit wurde nun, um die Schwefelsäure zu entfernen, mit verdünnter Kalkmilch versetzt, bis sie stark alcalisch reagirte kurze Zeit gekocht und filtrirt.

Beim Neutralisiren mit Kalkmilch und beim nachherigen Kochen entwickelte sich neben Ammoniak ein eigenthümlicher Geruch, der an den Geruch der von Wurtz entdeckten Basen erinnerte. Um die hiebei entweichenden Gase näher zu untersuchen, wurde das Filtrat von schwefelsaurem Kalk behufs der Destillation in eine Retorte gebracht, diese luftdicht, mit einem Liebig'schen Kühlapparate in der Weise verbunden, dass die wenigen flüchtigen Producte wieder in die Retorte zurückfliessen konnten, und ein Gefäss, das mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zum Theil erfüllt war vorgelegt. Das Destillat wurde im Wasserbade verdampft, vollkommen getrocknet und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung wurde wieder verdampft und das Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol wiederholt. Die so erhaltene Salzmasse wurde nach kurzer Zeit an der Luft feucht, löste sich leicht im Wasser und gab, mit Platinchlorid im Wasserbade eingedampft, dunkelgelb gefärbte Krystalle, die sich zum Theil in heissem Wasser lösten. Es wurde zu wiederholten Malen der Gehalt derselben an Platin bestimmt und dabei 43 bis nahe 44% Platin gefunden. Es ergaben mithin diese Analysen, dass das dabei entweichende Gas vorzüglich Ammoniak ist, lassen aber auch in Frage gestellt, ob nicht noch andere Basen die dem Ammoniak homolog sind, hierbei entweichen. Seit dem Werthheim aus der Häringslacke Propylamin dargestellt hat, ist man sogar im Interesse der Wissenschaft verpflichtet, jedes Gas, das wie Ammoniak riecht, näher zu untersuchen. Bei der Fäulniss einiger albuminartiger Stoffe, erhielt Bopp dieselben Producte wie bei der Behandlung derselben mit Schwefelsäure; tritt nun bei der Fäulniss der Häringe ein Glied der Wurtz'schen Reihe auf, warum sollten nicht ähnliche Ammoniaks sich auch bei der Zersetzung der albuminartigen Stoffe mittelst Schwefelsäure bilden?

Nachdem die Ammoniak-Entwicklung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit zur Ausfällung des überschüssigen Kalkes mit Schwefelsäure versetzt und zu dem Filtrate von dem hierhei enstandenen Niederschlage so lange essigsaures Bleioxyd gegeben, als noch ein Nieder-

schlag entstand. (Die Neutralisation der den überflüssigen Kalk enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelsäure geschah mit der grössten Sorgfalt, dessen ungeachtet brachte das jetzt zugesetzte essigsaure Bleioxyd einen voluminösen Niederschlag hervor. Es enthielt dieser Niederschlag ausser schwefelsaurem Bleioxyd noch andere organische Substanzen, deren Untersuchung noch im Gange ist.) Die Flüssigkeit wurde nun mit dem Bleiniederschlage kurze Zeit gekocht, filtrirt, und durch das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Bleioxydes Schwefelwasserstoffgas geleitet. Das Filtrat vom Schwefelblei gab beim Eindampfen und nachherigen längeren Stehen concentrisch gruppirte Krystallnadeln, die durch 2maliges Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen weiss erhalten wurden. Sowohl die äusseren Eigenschaften als auch die Analyse dieser Krystalle zeigen, dass sie Tyrosin $C_{18}\ H_{11}\ N\ O_6$ sind.

0,352 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,7637 Grm. Kohlensäue und 0,194 Grm. Kohlensäure und 0,194 Grm. Wasser mithin sind in 100 Theilen enthalten.

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff . . .	59,14 —	59,67 —	108 —	C_{18}
Wasserstoff . . .	6,12 —	6,08 —	11 —	H_{11}
Stickstoff . . .	— —	7,73 —	14 —	N_1
Sauerstoff . . .	— —	26,52 —	48 —	O_6
		100,00 —	181 —	$C_{18}H_{11}NO_6$

In der Mutterlauge von dem Tyrosin waren noch anorganische Salze und Leucin enthalten. Um das Letztere darzustellen, wurde folgende Methode als die einfachste und am schnellsten zum Ziele führende erkannt:

Es wird die Mutterlauge von den Tyrosinkrystallen mit viel starkem Alkohol versetzt, wodurch alle anorganischen Salze gefällt werden und das Filtrat abgedampft; es krystallisirt hierbei das Leucin in Menge heraus und kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten werden. Es stellte perlmutterglänzende Blättchen dar, die bei der Berührung mit einem trockenen Glasstabe nach vielen Richtungen verstäubten, sich sublimiren liessen und beim Verbrennen den Geruch nach gebratenen Vögeln verbreiteten. Die Krystalle lösten sich leicht in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

0,2526 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0.5114 Grm. Kohlensäure und 0,2287 Grm. Wasser. In 100 Theilen sind demnach enthalten:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff . . .	55,18	54,96	— 72 —	C_{12}
Wasserstoff . . .	10,05	9,92	— 13 —	H_{13}
Stickstoff . . .	—	10,68	— 14 —	N
Sauerstoff . . .	—	24,44	— 32 —	O_4
		100,00	— 131 —	$C_{12}H_{13}NO_4$

Schliesslich wollen wir noch eines Versuches erwähnen, den wir bezüglich der Löslichkeit der Federn im Wasser von höherer Temperatur als 100° Cels. machten. Wir füllten eine 5 Zoll lange Glasröhre mit Federfahnen und Wasser soweit an, dass nur mehr ein Zoll freier Raum blieb, schmolzen diese zu und legten sie in ein Ölbad. Dieses wurde bei 200° C. durch mehrere Stunden erhalten und nach dieser Zeit das Rohr aus demselben genommen. Es waren die Federfahnen spurlos verschwunden. Die Flüssigkeit war schwach gelblich gefärbt, zeigte den Geruch nach verbrannten Federn und hatte einen flockigen Niederschlag abgesetzt.

Auf dieselbe Weise wie die Federn wurden die Igelstacheln, die Menschenhaare und die Flügeldecken der Maikäfer mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und hierbei ebenfalls neben Leucin Tyrosin erhalten.

B. Globulin und Haematin.

Ein halber Eimer Ochsenblut wurde der freiwilligen Gerinnung überlassen, das hierbei abgeschiedene Serum abgegossen und der Blutkuchen zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser gewaschen. Der Blutkuchen wurde nun in Portionen in leinene Tücher gebunden und unter Wasser ausgepresst. Die erhaltene rothe Flüssigkeit wurde ferner mehrmals durch feine Tücher filtrirt, um die kleineren Flocken von Fibrin zu entfernen, und nun durch Kochen unter Zusatz von etwas Essigsäure coagulirt. Das erhaltene Coagulum konnte, dem vorher angegebenen Verfahren gemäss, nur kleine Mengen von Eiweiss und Faserstoff enthalten und musste der Hauptmasse nach das sein, was man gewöhnlich mit dem Namen Blutkörperchen bezeichnet. Die Blutkörperchen wurden mit Schwefelsäure haltenden Weingeist

ausgezogen; hierbei blieb das Globulin ungelöst, während sich das Hämatin löste. Die alkoholische Lösung wurde nach der Neutralisation mit Ammoniak zur Trockniss verdampft, und das schwefelsaure Ammoniak durch Waschen des Rückstandes mit Wasser vom Hämatin, das in Wasser unlöslich ist, getrennt.

Sowohl das Globulin als das Hämatin lieferten bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von Tyrosin und Leucin. Beim Verarbeiten einer grösseren Menge von Globulin wurde folgende Methode angewendet und als praktisch und schnell zum Ziele führend gefunden:

Es wurde 1 Pfund Globulin mit 4 Pfund Schwefelsäure und 12 Pfund Wasser durch 40 Stunden gekocht, die erhaltene braune Lösung mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und wieder erhitzt. Das Filtrat von dem hierbei entstandenen Niederschlage wurde mit Schwefelsäure versetzt, bis es nur mehr schwach alkalisch reagirte, darnach filtrirt und das Filtrat eingedampft. Es krystallisirt hierbei das Tyrosin in Massen heraus und aus der Mutterlauge von dem Tyrosin lässt sich das Leucin ebenfalls in grosser Menge nach dem schon oben angedeuteten Verfahren gewinnen. Das freie Akali schadet mithin der Krystallisation nicht so sehr, als die freie Säure, die man in Form von Schwefel- oder Essigsäure bei jeder andern Bereitungsart in die Flüssigkeit hinein bekommt. Ferner vermeidet man bei dieser Bereitungsart das Fällen der freien Schwefelsäure durch essigsaures Bleioxyd, das immer eine bedeutende Menge Tyrosin und Leucin mit niederschlägt. Abgesehen von der Einfachheit dieser Methode, bietet sie noch den Vortheil, dass man nicht so oft zu filtriren braucht, denn jeder Niederschlag, sei er schwefelsaurer Kalk oder schwefelsaures Bleioxyd oder Schwefelblei, schliesst einen Theil der krystallisirbaren Substanzen ein, der dann natürlich ein Verlust ist, indem er sich schwer vom besagten Niederschlage trennen lässt.

Mag man nun annehmen, es enthalten die Blutkörperchen als Hauptbestandtheile Fibrin und mit dem Blutfarbstoff verbundenes Albumin oder es bestehen dieselben aus dem sogenannten Globulin und Hämatin; die Thatsache ist durch diese Arbeit bekräftigt, dass die Blutkörperchen albuminartige Substanzen enthalten, die dem Fibrin Casein, Albumin und der Hornsubstanz ähnlich sind, denn die Blutkörperchen liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die-

selben Zersetzungsproducte, wie die in dieser Richtung bereits untersuchten Albuminkörper.

Den bisherigen Forschungen gemäss geben mithin Albumin, Fibrin, Casein, Horn, Federn, Haare, die Blutkörperchen und die Flügeldecken der Maikäfer bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Tyrosin und Leucin als Zersetzungsproducte.

SITZUNG VOM 22. JULI 1852.

Eingesendete Abhandlungen.

Beiträge zur Naturgeschichte der Insecten.

Von **Ernst Heeger.**

(Mit Taf. XXVI—XXX.)

(Vorgetragen in der Sitzung am 2. October 1851.)

(Vierte Fortsetzung.)

Naturgeschichte des Bibio Marci L. (Märzen-Haarmücke).

Die Larven (Maden) der Haarmücken überhaupt überwintern gesellschaftlich im kalten, d. i. Kuh- oder Schaf-Dünger oder auch in sonst verfaulten Pflanzenmassen und verwandeln sich Anfangs Frühling; jene des *B. marci* aber schon Ende Februars oder mit Beginn des März zur ganz besonders geformten Puppe, aus welcher sich dann nach vierzehn bis zwanzig Tagen, jedoch nur an warmen Tagen, anfangs die Weibchen, sechs bis acht Tage später die Männchen entwickeln und zum Vorschein kommen; sie nähren sich dann auf Blüthen, noch lieber auf Pflanzen, welche mit *Aphiden* besetzt und deren Blätter mit dem Saft derselben befeuchtet sind.

Nachdem sie sich so mehrere Tage genährt haben, begatten sie sich bei Tage. Die befruchteten Weibchen legen dann an einem passenden Ort in oberwähnte Düngerarten, wo die Larven hinlängliche Nahrung finden, 120 bis 150 Eier auf einmal ab, und sterben gewöhnlich bald darnach an demselben Orte; nach drei bis vier